



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 18 NOV 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02023316.9

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 02023316.9
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 17.10.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

AMMONIA CASALE S.A.
Via Sorengo 7
CH-6900 Lugano-Besso
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Method to carry out strongly exothermic oxidizing reactions in pseudo-isothermal conditions

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

B01J/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Titolo: Metodo per effettuare in condizioni pseudo isoterme reazioni ossidative fortemente esotermiche.

DESCRIZIONE

Campo di applicazione

5 La presente invenzione, nel suo aspetto più generale, si riferisce a un metodo per effettuare in condizioni pseudo isoterme reazioni chimiche esotermiche.

Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con il termine condizioni pseudo isoterme
10 si intende individuare quelle condizioni in cui la temperatura di reazione viene controllata in un ambito di valori limitato nell'intorno di un prefissato valore ottimale.

In particolare questa invenzione concerne un metodo per
15 effettuare, sempre in condizioni di pseudoisotermicità, reazioni catalizzate fortemente esotermiche, come le reazioni ossidative, ad esempio la ossidazione di ammoniaca per dare acido nitrico e la ossidazione di metanolo per dare formaldeide.

20 La presente invenzione si riferisce altresì ad una apparecchiatura per la attuazione del suddetto metodo.

Tecnica nota

Relativamente alle reazioni ossidative, fortemente esotermiche, è ben nota l'esigenza di controllare una o più
25 variabili operative, come temperatura di reazione e concentrazione di almeno un reagente, al fine di evitare condizioni operative di manifesta pericolosità.

Così, ad esempio, nella produzione di formaldeide tramite ossidazione di metanolo, l'alta concentrazione dei reagenti e l'elevata esotermicità della reazione portano rapidamente ad operare in zona di esplosività; da qui l'esigenza di
5 controllare strettamente sia la concentrazione dei reagenti sia la temperatura della reazione al disotto di valori ben prefissati.

Inoltre quando temperatura di reazione e concentrazione dei reagenti superano detti valori, possono verificarsi
10 fenomeni di "avvelenamento" e degenerazione del catalizzatore, con conseguente inevitabile riduzione di resa. E' questo il caso della ossidazione di ammoniaca per dare acido nitrico, dove il catalizzatore a base di Co_3O_4 subisce una rapida riduzione a CoO , forma molto meno attiva
15 di Co_3O_4 , proprio quando la concentrazione del reagente supera una prefissata soglia limite ad una prefissata temperatura.

Per il controllo della temperatura e della concentrazione dei reagenti, è stato suggerito di effettuare le reazioni
20 del tipo considerato in reattori a letto fluido.

Questo tipo di reattori però soffre di molteplici riconosciuti inconvenienti, quali un eccessivo consumo energetico causato dalla necessità di alimentare grosse quantità di aria in modo da mantenere la concentrazione
25 dell'ammoniaca al disotto della soglia di esplosibilità, una maggior complessità costruttiva rispetto ai reattori a letto fisso e problemi di recupero delle polveri.

Inoltre, il catalizzatore in movimento all'interno di detti reattori a letto fluido esplica un'azione corrosiva nei
30 confronti delle pareti dei reattori stessi.

Sommario dell'invenzione

Il problema tecnico che sta alla base della presente invenzione è quello di mettere a disposizione un metodo per effettuare, in condizioni pseudoisotermiche, reazioni ossidative, fortemente esotermiche, tra reagenti alimentati in flusso continuo ad un prescelto letto catalitico, in grado di superare gli inconvenienti citati con riferimento alla tecnica nota, vale a dire operare al disotto dei limiti di esplosibilità delle miscele di reagenti e di reagenti-prodotti e favorire una più lunga durata del catalizzatore.

Il suddetto problema tecnico è risolto, secondo la presente invenzione, da un metodo caratterizzato dal fatto che almeno una parte di detto flusso continuo di reagenti è alimentata in diversi punti di detto letto catalitico correlati a diversi successivi stadi di avanzamento della reazione, a rispettive diverse prefissate temperature e portate, dove è bassa la concentrazione di reagenti.

Nel caso non limitativo di impiego di un reattore pseudoisotermo ad asse verticale, con letto catalitico attraversato assialmente dai reagenti, gli stadi successivi della reazione vengono individuati a diverse rispettive quote del letto catalitico, in corrispondenza delle quali i reagenti vengono alimentati alle portate e temperature prefissate.

Le caratteristiche e i vantaggi di un metodo secondo l'invenzione risulteranno maggiormente dalla descrizione di un esempio di attuazione di esso, fatta qui di seguito, con riferimento ai disegni allegati, dati a titolo indicativo e non limitativo.

Breve descrizione dei disegni

La Figura 1 mostra schematicamente un reattore chimico per la realizzazione del metodo secondo l'invenzione;

La Figura 2 mostra schematicamente in scala ingrandita un particolare del reattore di figura 1.

Descrizione dettagliata delle figure

Con riferimento alla figura 1, con 1 viene globalmente e schematicamente indicato un reattore chimico, ad asse verticale, utilizzato per effettuare reazioni fortemente esotermiche, ad esempio e preferibilmente reazioni ossidative come l'ossidazione di ammoniaca per dare acido nitrico.

Detto reattore 1 comprende un mantello cilindrico 2, contrapposti fondi, inferiore 3 e superiore 4. Il fondo superiore 4 è provvisto di una apertura a passo d'uomo 5, mentre il fondo inferiore 3 è provvisto di un bocchello 6 per lo scarico dei prodotti di reazione.

In detto mantello 2 è definita una zona 7 di reazione, rappresentativamente compresa tra una linea 8 inferiore e una linea 9 superiore, per accogliere un prescelto letto catalitico (L), destinato ad essere attraversato assialmente dai gas reagenti e dai prodotti della reazione.

Il letto catalitico (L) è supportato in modo di per sè noto e quindi non rappresentato.

Nel letto catalitico (L) sono immerse e supportate una pluralità di scambiatori di calore 10, ed una corrispondente pluralità di dispositivi erogatori-dosatori 12; detti scambiatori di calore 10 sono piastriformi,

rettangolari, preferibilmente disposti a raggera, in più ordini concentrici e coassiali a detto mantello e con lati lunghi 11 paralleli all'asse del mantello stesso.

5 In accordo con una caratteristica della presente invenzione, e secondo una forma di realizzazione preferita, a ciascuno scambiatore 10 è associata, in particolare è fissata, una coppia di erogatori-distributori 12, per i quali esso costituisce un appropriato supporto, come risulterà dal seguito della descrizione.

10 In particolare, con riferimento alla figura 2, ogni scambiatore di calore 10 comprende una parete 27 e una parete 28, giustapposte, perimetralmente unite, ad esempio tramite appropriata saldatura, in reciproca relazione
15 distanziata, in modo da formare tra di loro una prima camera 18.

In prossimità di un lato 11 di detto scambiatore 1 e tramite una linea di saldatura 25, avente un tratto 32 parallelo a detto lato 11 ed un tratto 33 perpendicolare ad esso, tra dette pareti 27 e 28 è inoltre definita una
20 seconda camera 19, separata a tenuta di fluido da detta prima camera 18.

La camera 18 è provvista di un raccordo di ingresso 29, e di un raccordo di uscita 31, mentre la camera 19 comprende un solo raccordo di ingresso 34.

25 Alla parete 27 di ciascuno scambiatore 10, sono fissati due carter 20 e 22, scatolati, estesi perpendicolarmente a detto lato 1 per tutta l'ampiezza del rispettivo scambiatore 10.

I carter 20 e 22 definiscono con la parete 27, rispettivi condotti 23 e 24, in comunicazione di fluido, da una parte, con detta seconda camera 18 attraverso aperture 36 e 37, ricavate nella parete 27 e, dall'altra parte, con l'esterno dello scambiatore 10, e quindi con il letto catalitico (L) nel quale detto scambiatore 10 è immerso, attraverso pluralità di fori 26, ricavati nei carter stessi.

Preferibilmente detti fori 26 sono disposti in allineamenti rettilinei, estesi longitudinalmente al rispettivo carter (20, 22).

I carter 20 e 22, supportati da un rispettivo scambiatore 10, costituiscono essenzialmente un dispositivo erogatore-distributore 12 di un prescelto fluido, alimentato a detti carter attraverso la camera 18.

La pluralità di scambiatori 10 con relativi dispositivi erogatori/distributori 12, costituisce, in accordo con la presente invenzione, una apparecchiatura atta al controllo della temperatura e della concentrazione dei reagenti nel letto catalitico (L), come risulterà nel seguito della descrizione.

Il reattore 1 comprende inoltre:

- condotti di alimentazione dei prescelti reagenti (13 e 14) che sono in comunicazione di fluido con le camere 18 e rispettivamente 19 di ciascuno scambiatore 10, tramite un sistema che include condotti (15 e 16) e rispettivi raccordi (30 e 35),

- condotti collettori 17 per i prodotti della reazione, che sono in comunicazione di fluido, da una parte, con i raccordi di uscita 31 di ciascuno scambiatore e, dall'altra

parte, con un condotto centrale 24 assialmente previsto nel reattore.

5 Con riferimento alla suddetta apparecchiatura, viene ora descritto il metodo della presente invenzione per effettuare una reazione ossidativa, fortemente esotermica, in condizioni di pseudoisotermicità, mediante contemporaneo controllo della temperatura di reazione e della concentrazione dei reagenti nell'intorno di rispettivi valori prefissati.

10 Un flusso di reagenti, ad esempio ammoniacca e ossigeno per la produzione di acido nitrico, viene alimentato in continuo al reattore 1, in ingresso del quale viene separato in due parti.

15 Una prima parte o parte principale di detto flusso, viene preriscaldata alla temperatura più appropriata per innescare la desiderata reazione (ossidazione dell'ammoniaca) mediante scambio termico con il letto catalitico (L); a tale scopo e nel caso specifico illustrato, detta parte principale del flusso di reagenti,
20 viene suddivisa, tramite il distributore 12, fra tutti i condotti 15 - raccordi 30, di alimentazione delle camere 18, di tutti gli scambiatori 10.

In uscita dalla pluralità di scambiatori 10, i reagenti così preriscaldati vengono raccolti dal collettore 20, che
25 li convoglia alla estremità inferiore del condotto centrale 24. In uscita dalla estremità superiore di detto condotto 24, i reagenti preriscaldati vengono distribuiti al disopra del letto catalitico (L), attraversando il quale danno luogo alla reazione desiderata di ossidazione, fortemente
30 esotermica.

Una seconda parte di detto flusso di reagenti, o flusso di controllo, viene ripartita tra tutte le camere 18 della pluralità di scambiatori 10, da ognuna delle quali viene alimentata nelle rispettive coppie di erogatori-
5 distributori 19, 20.

Come più sopra descritto i detti erogatori-distributori 19, 20 sono posizionati nella massa catalitica del letto (L), a quote strettamente correlate con gli stadi di avanzamento della reazione in atto in corrispondenza dei quali si è
10 precalcolato di controllare concentrazione e temperatura dei reagenti.

In accordo con la presente invenzione un tale controllo è reso sostanzialmente possibile dalla immissione in punti prestabiliti del letto catalitico, di un flusso fresco di
15 reagenti, la cui concentrazione è regolata in continuo regolando opportunamente ed in modo di per sé noto la portata della seconda parte di detto flusso di reagenti.

I prodotti della reazione vengono scaricati dal reattore 1 attraverso il bocchello 6.

20 Il trovato così concepito è suscettibile di varianti e modifiche, tutte rientranti nell'ambito di protezione della presente invenzione definito dalle seguenti rivendicazioni.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per effettuare, in condizioni pseudoisotermiche, reazioni ossidative, fortemente esotermiche, tra reagenti alimentati in flusso continuo ad un prescelto letto catalitico, caratterizzato dal fatto che almeno una parte di detto flusso continuo di reagenti è alimentata in diversi punti di detto letto catalitico correlati a diversi successivi stadi di avanzamento della reazione, a rispettive diverse prefissate temperature e portate.

2. Metodo per effettuare, in condizioni pseudoisotermiche, una reazione ossidativa, fortemente esotermica, tra reagenti alimentati in flusso continuo ad un prescelto letto catalitico (L), nel quale è immersa e supportata una pluralità di scambiatori di calore (10), caratterizzato dal fatto di :

posizionare una pluralità di distributori erogatori (20, 22) in detto letto catalitico (L), in punti diversi di esso strettamente correlati a diversi prefissati stadi di avanzamento di detta reazione ossidativa,

suddividere detto flusso continuo di reagenti in una prima parte o flusso principale ed in una seconda parte o flusso di controllo di prefissata temperatura e portata,

preriscaldare detta prima parte o flusso principale mediante scambio termico con detto letto catalitico (L), alimentandola attraverso detta pluralità di scambiatori (10),

recuperare detto flusso principale di reagenti preriscaldati e alimentarlo in continuo a detto letto catalitico (L),

5 alimentare detta seconda parte o flusso di controllo a detta pluralità di erogatori-distributori (20, 22) per immettere rispettivi flussi freschi di reagenti di prefissata temperatura e portata nel letto catalitico (L).

3. Apparecchiatura per effettuare, in condizioni
10 pseudoisotermiche, una reazione ossidativa, fortemente esotermica, secondo il metodo delle rivendicazioni 1 e 2, comprendente una pluralità di scambiatori di calore (10), caratterizzata dal fatto che a ciascuno di detti
15 scambiatori è associato almeno un erogatore-distributore (20, 22) atto ad essere alimentato in continuo da un flusso di reagenti di prefissate temperatura e portata.

4. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 3,
20 caratterizzata dal fatto che detto almeno un erogatore-distributore (20,22) è supportato fisso da detto rispettivo scambiatore di calore (10).

5. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 4,
25 caratterizzata dal fatto che detto scambiatore di calore (10) è piastriforme, sostanzialmente rettangolare, internamente al quale è definita una prima camera (18), destinata ad essere percorsa da un

seconda camera (19), separata a tenuta di fluido da
detta prima camera (18) e in comunicazione di fluido
30 con detto almeno un erogatore-distributore (20, 22).

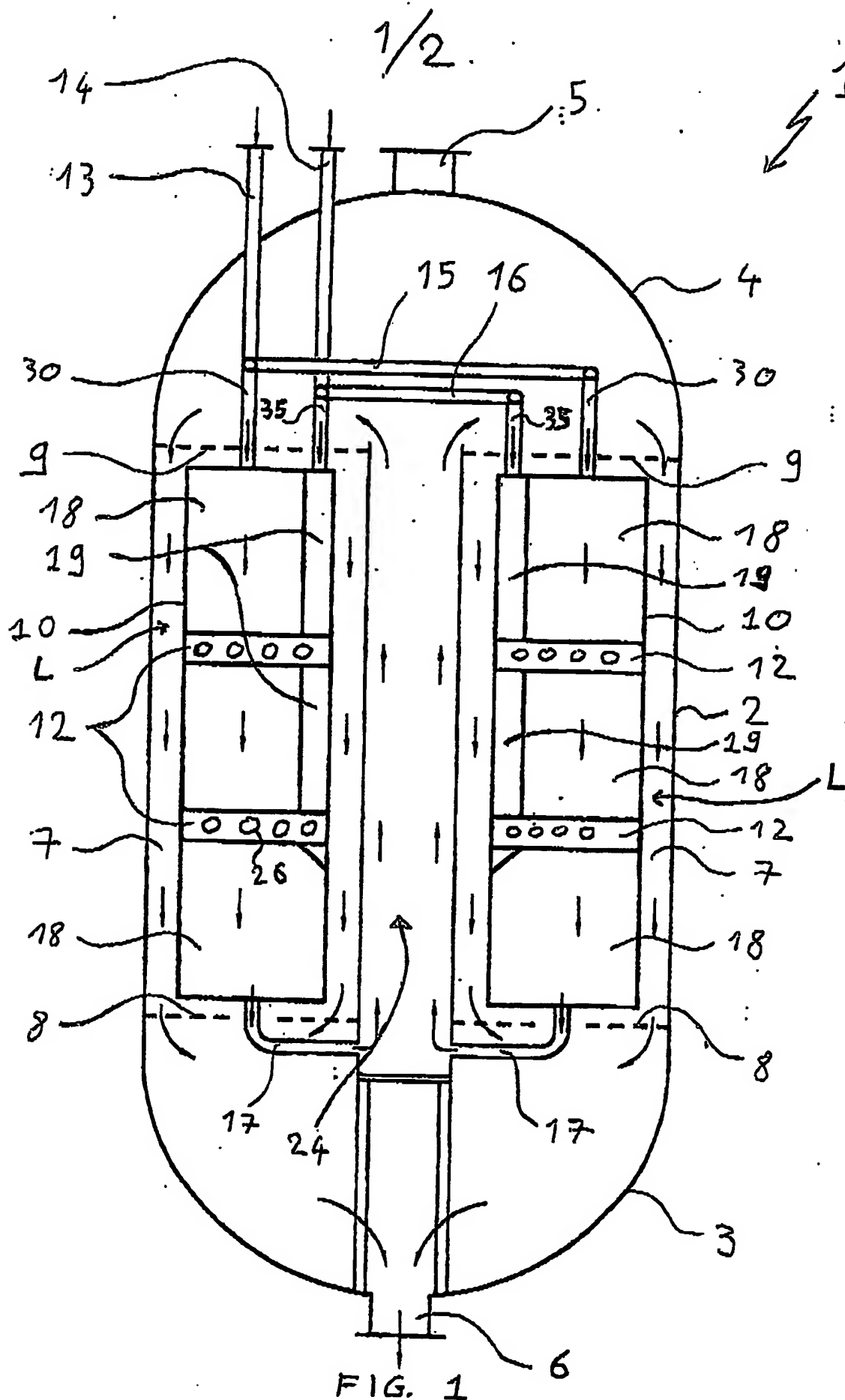
- 11 -

6. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto che detto erogatore-distributore (20, 22) comprende un carter fissato ad una parete di un rispettivo scambiatore (10) di calore
5 piastriforme, con la quale definisce sostanzialmente un condotto in comunicazione di fluido da una parte con detta seconda camera (19) dello scambiatore (10) e, dall'altra parte con l'esterno dello scambiatore stesso, attraverso una pluralità di fori ricavati in
10 detto carter.
7. Reattore per effettuare in condizioni di pseudoisotermicità, reazioni ossidative, catalizzate, fortemente esotermiche, comprendente un mantello nel
15 quale è definita una zona di reazione almeno in parte occupata da un letto catalitico (L), caratterizzato dal fatto di comprendere una apparecchiatura secondo le rivendicazioni da 3 a 6, immersa in detto letto catalitico (L).

- 12 -

RIASSUNTO

Metodo e apparecchiatura per effettuare, in condizioni di pseudoisotermicità, reazioni catalizzate fortemente esotermiche, come le reazioni cosiddette ossidative, ad esempio la reazione di produzione dell'acido nitrico e la reazione di produzione della formaldeide.



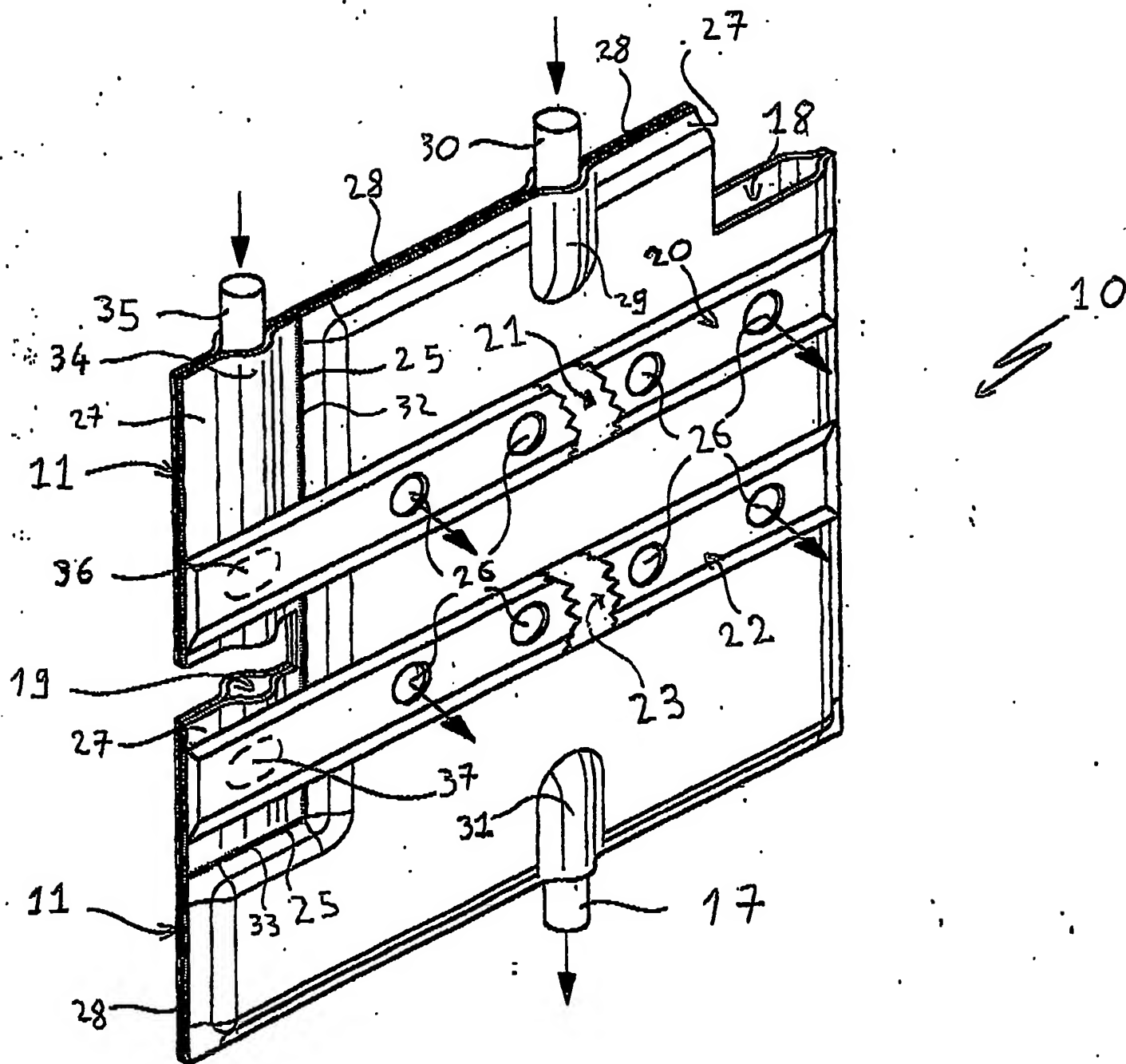
$$2/2$$


FIG. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.